ÜBER

OXONIUM- UND AMMONIUMSALZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 18. JULI 1903

VON

WILHELM GRAF

AUS WÜRZBURG.

ACAD. LAND. BAT. WIRT.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1903.

MEINEN

TEUREN ELTERN

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde vom Januar 1901 bis März 1903 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *Arthur Hantzsch* für den mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährten Beistand aufrichtig zu danken.

Theoretischer Teil.

Die vorliegende Arbeit ist schon vor den inzwischen allbekannt gewordenen Untersuchungen über die Salze des sog. vierwertigen Sauerstoffs begonnen, aber vielfach unterbrochen und durch die Arbeiten von *Baeyer, Walden* und anderen Forschern im Wesentlichen überholt worden. Sie hat ihren Ausgangspunkt ebenfalls von den Säureadditionsprodukten des Dimethylpyrons genommen; dabei wurde konstatiert, dass die Salze des Dimethylpyrons, dessen Darstellungsmethode wesentlich verbessert und dessen Sulfat neu dargestellt wurde, in Uebereinstimmung mit *Walden*s späterer Publikation in wässeriger Lösung fast vollständig in ihre Komponenten gespalten sind und dass sich solche Lösungen, z. B. von Dimethylpyron + Schwefelsäure kaum wesentlich anders verhalten wie gleich molekulare Lösungen von Schwefelsäure mit anderen kaum ionisierten Stoffen wie Rohrzucker, Traubenzucker oder Chloralhydrat. Nun haben allerdings verschiedene Forscher inzwischen das Dimethylpyron als eine, freilich äusserst schwache Base gekennzeichnet und sogar dessen Basicität bestimmt, so *Walker*,[1]) *Walden*,[2]) *Coehn*,[3])

[1]) Ber. 34. S. 4115.
[2]) Ber. 34. S. 4185; 35 S. 1764.
[3]) Ber. 35. 2673.

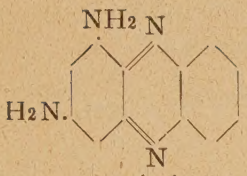
Saccur[1]) und andere Forscher. — Diese Resultate sind gewiss nicht zu bezweifeln, ebenso wenig wie die Feststellungen *Baeyer*s und *Villiger*s[2]), dass nicht nur das Dimethylpyron und seine Verwandten, sondern vielmehr sehr viele Klassen organischer, sauerstoffhaltiger Körper, wie z. B. mehrwertige Alkohole, Aldehyde, Ketone, Aldosen und Ketosen mit Säuren, namentlich mit komplexen Säuren derartige Additionsprodukte bilden, wobei freilich für jede Klasse noch der Beweis zu erbringen ist, ob diese Produkte wirklich echte Salze, d. h. Elektrolyte sind.

Jedenfalls zeigen aber alle Untersuchungen übereinstimmend, dass die sog. Oxoniumsalze in wässeriger Lösung höchst unbeständig und bis auf Spuren in ihre Komponenten zerfallen sind; bei dem in dieser Hinsicht noch nicht untersuchten Dibenzopyron oder Xanthon ist das Additionsvermögen für Säuren überhaupt verschwunden.

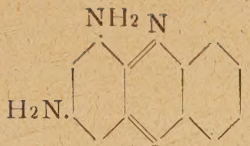
Diese fast totale Hydrolyse aller unzweifelhafter Oxoniumsalze ist für die Beurteilung der Natur einer anderen Salzreihe von Wichtigkeit; *Kehrmann*[3]) und *Green*[4]) sehen nämlich die Oxazin- und Thiazinsalze nicht mehr als Ammoniumsalze, sondern als Oxonium-, bez. Thioniumsalze an und erblicken in ihnen auch formell die völligen Analogen der Phenylazoniumsalze wie folgende Nebeneinanderstellung nach *Kehrmann* dartut:

---

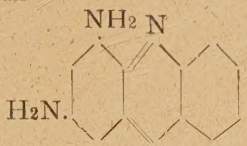
[1]) Ber. 35. 1242.
[2]) Ber. 34. 2679, 3612; 35 1201.
[3]) Ber. 32. 2610; 34. 1623.
[4]) Ber. 32. 3155.



Azoniumsalz

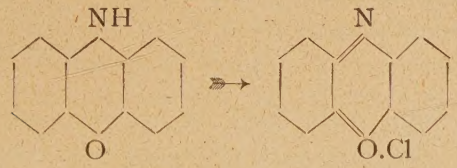


Oxoniumsalz



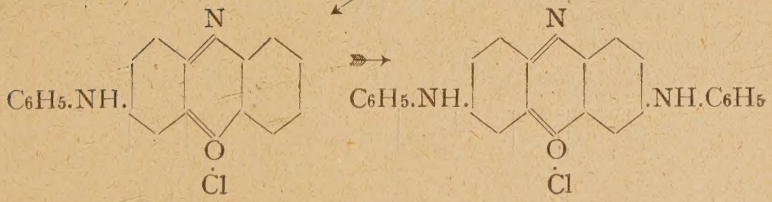
Thioniumsalz.

Eine solche Auffassung stützt sich vor allem auf die Entdeckung salzähnlicher Verbindungen, die sich aus dem einfachen, nicht amidierten Phenoxazin (oder dessen Homologen) durch Oxydation darstellen lassen, und als Azoxonium-, bez. amidierte Azoxoniumkörper aufgefasst werden:



Phenoxazin

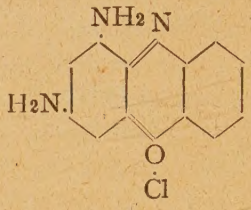
Phenazoxonium-chlorid



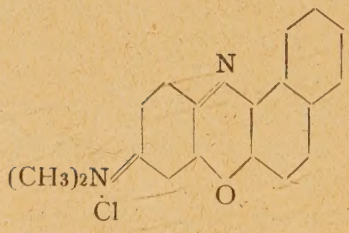
Monoanilido-phenazoxoniumchlorid

Dianilidophenazoxoniumchlorid.

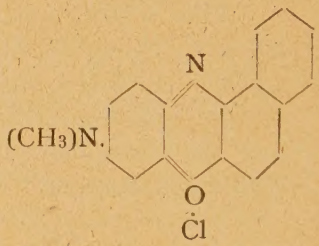
Dieser Formeltypus wird nun auch auf die übrigen Amidoderivate



ebenso auf die Oxazinfarbstoffe mit einer Dimethylamidogruppe übertragen, deren wichtigster Repräsentant das Meldola-Blau ist:

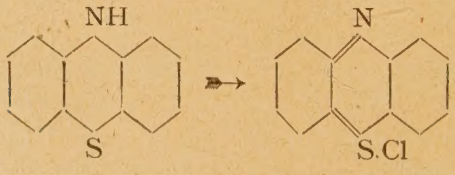


Chinoide Ammoniumformel

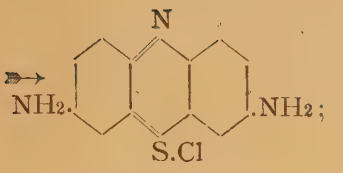


Oxoniumformel.

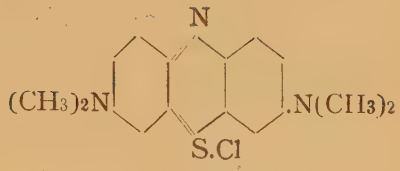
So sind auch nach *K hrmann* das Lauth'sche Violett und das Methylenblau nicht chinoide Ammoniumsalze, sondern Azthioniumsalze, die sich in analoger Weise vom Phenazthioniumchlorid ableiten:



Thiodiphenylamin Phenazthioniumchlorid

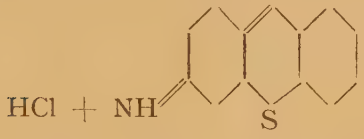


Lauthsches Violett

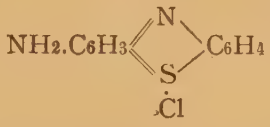


Methylenblau.

Nach *Kehrmann* [1]) sollen derartige Thioniumformeln auch dadurch gestützt werden, dass das Iminothiodiphenylimidchlorhydrat:



sich diazotieren lässt, was mit dieser älteren Imidformel nicht, wohl aber mit der Thioniumformel:



vereinbar sei, da nur diese eine Amidogruppe enthält. Da jedoch das Diazotierungsprodukt die Gruppe SO_2 an Stelle von Schwefel enthält, so liegt überhaupt keine einfache Diazotierung, sondern ein complicierterer Prozess vor, der für die Constitution der ursprünglichen Salze nicht massgebend sein kann.

Auch *A. Werner*[2]) hält analoge Formeln für entsprechende Rodamin-, Rosamin-, und Pyroninfarbstoffe wenigstens für sehr wahrscheinlich. — *Kehrmann*[3]) und *Baeyer*[4]) gehen sogar noch weiter und betrachten

---

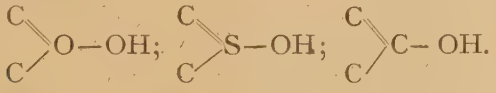
[1]) Annal. 322. 64.
[2]) Ber. 34. 4170.
[3]) Ber. 34. 3815.
[4]) Ber. 25. 1189.

sogar gewisse Triphenylmethanderivate z. B. das Chlorid $(C_6H_5)_3C.Cl$ und analoge Verbindungen als Carboniumsalze und befürworten sogar die alte Rosenstiel'sche Formel der Rosanilinsalze als Carboniumsalze gegenüber der seitdem allgemein für richtig gehaltenen Ammonsalzformel.

Diese Auffassung, wie überhaupt die neuerdings vielfach beobachtete Tendenz, den sog. vierwertigen Sauerstoff zur Erklärung verschiedener Erscheinungen heranzuziehen, wird auf Grund der hier mitgeteilten Versuche über die Natur dieser Salze und ihrer Basen, und durch deren Vergleich mit unzeifelhaften Oxoniumsalzen verworfen; denn diese Salze und Basen aus amidierten Oxazinen und Thiazinen weichen in jeder Weise von den Oxoniumsalzen ab und gleichen umgekehrt völlig den Ammoniumsalzen. Die Salze sind von neutraler Reaktion, also in Wasser nicht merklich hydrolysiert, während doch alle unzweifelhaften Oxoniumsalze fast total hydrolysiert sind. Dies wird durch die üblichen chinoiden Ammoniumformeln z. B. für Meldolablau, Lauth'sches Violett, Methylenblau völlig befriedigend erklärt; bei Gültigkeit der neuen Oxoniumformeln müsste man aber annehmen, dass die minimal basischen bez. ganz neutralen Stammkörper z. B. das Phenoxazin: $C_6H_4<^{NH}_{O}>C_6H_4$ oder das Thiodiphenylamin $C_6H_4<^{NH}_{S}>C_6H_4$ durch blossen Eintritt von Amido-, Dimethylamido- oder Anilidogruppen zu sehr starken Basen würden; da aber ein derartiger Einfluss noch nirgends bekannt ist, ist eine solche Annahme höchst unwahrscheinlich.

Noch evidender erweist dies die Natur der aus den Salzen in wässriger Lösung entstehenden Basen. Wie schon *Hantzsch*[1]) und *Osswald* fanden, sind in dem System: (1 Mol. Krystallviolettchlorhydrat + 1 Mol. Natronlauge), oder (1 Mol. Pararosanilinchlorhydrat + 1 Mol. Natronlauge) und (1 Mol. Methylenblausalz + 1 Mol. Natronlauge) anfangs sehr starke, den Alkalien vergleichbare Basen enthalten, von denen sich die Basen der ersteren langsam zu den indifferenten Pseudobasen, d. i. den Carbinolen isomerisieren, während die Methylenblaubase in wässriger Lösung sehr beständig ist.

Ein ganz ähnliches Verhalten gilt für die Basen aus Meldolablau und aus Lauth'schem Violett nach den unten folgenden Versuchen. Diese primär entstehenden starken Basen müssten also, wenn die Salze Oxoniumsalze wären, Oxonium-, Thionium- bez. Carboniumhydrate sein mit den Gruppen:



Dass aber derartige Komplexe stark basisch, ja sogar zusammengesetzte Alkalien sind, ist nirgends bekannt; es ist also auch kaum denkbar, dass ein indifferentes Carbinol nur durch Eintritt von Anilinresten zu einem zusammengesetzten Alkali werde. —

Und weiter müsste man fragen: Wenn die aus den Anilinfarbstoffsalzen primär entstehenden, also dissoziierten Basen bereits Carboniumbasen sein sollen, welche Constitution haben dann die sekundär entstehenden, bisher für Carbinole gehaltenen Pseudobasen? — Es bliebe zur Erklärung dieser zwei Typen

[1]) Ber. 33. 278.

nur die Annahme, dass die primären Basen dissoziierte, die sekundären Basen undissoziierte Carbinole seien, dass also folgender Vorgang stattfinde:

$$\rangle C^{\cdot}+Cl' \rightarrowtail \rangle C^{\cdot}+OH' \rightarrowtail \rangle C-OH$$

Farbstoffsalz dissoziierte Base undissoziierte Base.

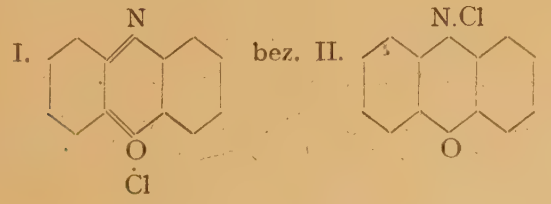
Allein eine solche Annahme ist ebenfalls unhaltbar. Erstens ist ein langsamer Uebergang einer dissoziierten Verbindung in den undissoziierten Zustand niemals beobachtet worden; im Gegenteil treten alle Jonenreaktionen, soweit es sich eben hiebei nicht um gleichzeitige intramolekulare Veränderungen handelt, immer momentan ein; es bildet sich z. B. aus $C_6H_5-NH_3^{\cdot}$ + OH' momentan $C_6H_5.NH_2$ + H_2O; oder aus $NH_4^{\cdot}$ + OH' momentan das Gleichgewicht: $NH_4^{\cdot}$ + $OH' \rightleftarrows NH_3 + H_2O$, das unter den gegebenen Bedingungen stabil ist. —

Zweitens sind die echten, dissoziierten Basen, also die echten Farbbasen, eben weil sie farbig sind, von derselben Constitution wie die Farbstoffsalze. Die sekundär gebildeten, sehr schwachen Basen sind farblos: hätten beide die gleiche Constitution und unterschieden sie sich nur dadurch, dass erstere dissoziiert, die letzteren undissoziiert wären, so müsste eine farbige, dissoziierte Verbindung durch blossen Uebergang in den undissoziierten Zustand farblos werden; auch dies ist niemals beobachtet worden, im Gegenteil ist in allen derartigen Fällen nachgewiesen, dass blosser Jonisationsrückgang nie einen derartigen Effekt hervorbringt und dass alle derartigen Fälle auf einer mit dem Verschwinden der Jonisation gleichzeitig stattfindenden intramolekularen Umlagerung beruhen.

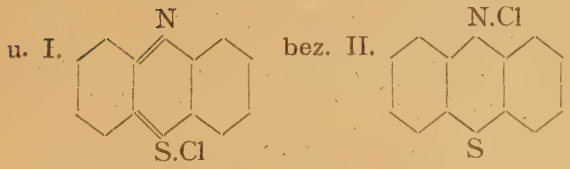
Aus all dem folgt also: Die bisher allgemein üblichen Formeln für die Farbstoffsalze sind beizu-

behalten und nicht durch Oxonium-, Thionium-Carboniumformeln zu ersetzen. Die Salzbildung, die Addition von Säuren findet also nur dann am Sauerstoff statt, wenn keine anderen Gruppen, also namentlich keine Aminogruppen im Molekül vorhanden sind, die ein stärkeres Additionsvermögen für Säuren haben. Somit werden als unzweifelhafte Oxoniumsalze nur diejenigen Verbindungen aufzufassen sein, welche neben Kohlenstoff nur noch Sauerstoff enthalten, also z. B. die Pyronsalze von *Collie*[1]), die Benzopyransalze von *Bülow*[2]), die Carboxoniumsalze von *Werner*[3]) etc.

Auch die Auffassung der aus Phenoxazin, bez. Thiodiphenylamin durch Einwirkung der Halogene entstehenden Produkte als Oxoniumsalze (I) ist noch nicht einwandfrei, weil immerhin isomere Formeln mit dem Halogen am Stickstoff (II) für diese sehr unbeständigen Verbindungen, noch nicht vollkommen ausgeschlossen sind:



Phenazoxoniumchlorid



Phenazthioniumchlorid.

[1]) Journ. Chem. Soc. 75. 710 (1899).
[2]) Ber. 34. 3916.
[3]) Ber. 34. 3300.

Und wenn man derartige Oxoniumformeln (I) durch den Nachweis der Existenz nicht nur von Haloidsalzen, sondern auch von Pikraten stützt, welche allerdings nur auf Typus I bezogen werden können, so ist demgegenüber wenigstens darauf hinzuweisen, dass gerade die Pikrinsäure auch mit Kohlenwasserstoffen (Naphtalin, Anthracen etc.) Verbindungen bildet, die unmöglich als Salze aufgefasst werden können.

Jedenfalls ist vor einer allzu grossen, aber experimentell nicht sicher begründeten, Ausdehnung der sog. Oxoniumtheorie zu warnen; denn es gibt zahlreiche additionelle Verbindungen von ähnlichen Bildungsweisen und Eigenschaften wie die sog. Oxoniumsalze, die aber überhaupt nicht durch eine Strukturformel nach Art der Oxoniumsalze vermittelst vierwertigen Sauerstoffs veranschaulicht werden können. Ferner ist darauf aufmerksam zu machen, dass andererseits auch zahlreiche Additionsprodukte von Sauerstoffverbindungen nicht als Oxoniumsalze formuliert werden können, so z. B. das Hydrat des Trimethylcarbinols; und endlich ist darauf hinzuweisen, dass die krystallisierten und deshalb leicht fassbaren Additionsprodukte von Säuren mit Sauerstoffverbindungen von der Natur des Dimethylpyrons wohl nur die erste Stufe der Additionsprodukte von Säuren, Basen und Salzen mit der einfachsten Sauerstoffverbindung, dem Wasser, mit anderen Worten der Hydrate darstellen.

Ein eigentümliches Spiel des Zufalls ist es schliesslich, wenn eine Reihe von Salzen, die durch ihre Deutung die Arbeiten *A. v. Baeyer*s über Oxoniumsalze mitveranlasst haben, in ganz anderer

Weise aufzufassen sind, als dies von ihrem Entdecker (*Willstätter*) geschehen ist:

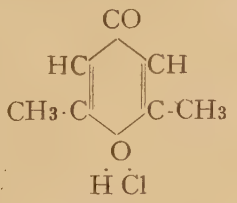
Willstätter[1]) hat gefunden, dass durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine, speziell auf Trimethylamin Dialkylaminchloride R_2NCl entstehen; er führt diese Reaktion, deren Verlauf bestätigt werden konnte, mit Recht auf die primäre Addition der unterchlorigen Säure an das Trimethylamin zurück; er drückt die Bildungsweise und die Formel des Additionsproduktes folgendermassen aus:

$$(CH_3)_3N + HOCl = (CH_3)_3\dot{N}\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}.$$

Da aber hiermit diese Salze identisch sein würden mit den Additionsprodukten von Halogenwasserstoffsäuren, z. B. von Salzsäure und Trimethylaminoxyd:

$$(CH_3)_3NO + HCl = (CH_3)_3N\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix},$$

während diese Trimethyloxyammoniumchloride, = bromide = jodide durch ihre Beständigkeit, Isolierbarkeit und andere Eigenschaften völlig verschieden sind von dem nur in Lösung anzunehmenden Salz *Willstätters* aus unterchloriger Säure und Trimethylamin, so glaubt *Willstätter* den Salzen des Trimethylaminoxydes eine dem salzsauren Dimethylpyron



analoge Oxoniumformel zuerteilen zu sollen:

[1]) Ber. 33. 1636.

$$(CH_3)_3N : O\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix},$$

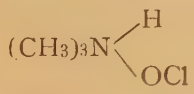
auf welche Auffassung sichwieder *Baeyers*[1]) Untersuchungen stützen.

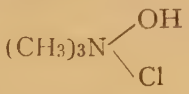
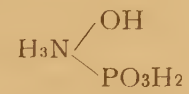
Allein diese Entwicklungen *Willstätters* sind nicht haltbar; denn mit der Willstätterschen Oxoniumformel $(CH_3)_3N : O\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}$ für die Salze des Trimethylaminoxyds stimmen weder ihre Bildungsweise noch ihre Eigenschaften, namentlich nicht ihr Verhalten in wässriger Lösung. Die Base selbst, das Trimethylaminoxyd reagiert in wässriger Lösung stark alkalisch, kann also keine Oxoniumbase sein, verhält sich vielmehr wie ein Ammoniumhydrat, die Salze sind wenig hydrolisiert, sind also keine Oxoniumsalze, sondern verhalten sich wie echte Ammoniumsalze.

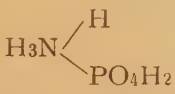
Andererseits widerspricht *Willstätters* Formel $(CH_3)_3N\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ für das primäre Additionsprodukt der unterchlorigen Säure an Trimethylamin sowohl dessen Bildungsweise wie dem Verhalten; zwar kann sich unterchlorige Säure H—O—Cl bei gewissen Additionen in die Hydroxylgruppe und das Halogen spalten, aber doch nur indifferenten organischen Stoffen gegenüber, z. B. dem Aethylen, mit dem sie Aethylenchlorhydrin bildet: $\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\|\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2OH\end{matrix}$; wenn es sich aber um eine Addition mit einer Base in wässriger Lösung handelt, so ist unterchlorige Säure, eben weil sie eine Säure ist, dissoziiert

[1]) A. v. Bayer, Ber. 34. 2680.

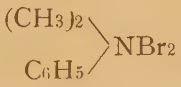
in $H^{\cdot}$ und OCl' und wird sich auch in diesem Sinne an jede Base, also auch an Trimethylamin addieren. Das primär bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Trimethylamin entstehende Additionsprodukt ist also Trimethylammoniumhypochlorit



und kann aus diesem Grunde ebensowenig identisch mit Trimethyloxyammoniumchlorid  sein, wie z. B. Hydroxylaminphosphit  nicht identisch ist mit Ammoniumphosphat:



Diese Addition gab Veranlassung, auch die Addition von Halogenen an tertiäre Basen etwas genauer zu untersuchen. Wie sich hiebei ergeben hat, sind Dichloride R_3NCl_2 kaum isolierbar, wohl aber Dibromide R_3NBr_2; dieselben sind allerdings einigermassen beständig nur dann, wenn die Gruppen R_3 nicht leicht bromiert werden können. So ist ziemlich stabil das Trimethylamindibromid- und Jodid, die aus den Componenten entstehen; das neu dargestellte Dimethylanilindibromid



ist dagegen ziemlich zersetzlich, da es sich sehr leicht in das p. Bromanilin $Br\langle\rangle N(CH_3)_2.HBr$ umwandelt; dafür ist aber wieder recht beständig das

p. Bromanilindibromid $Br<\bigcirc>N(CH_3)_2Br_2$, weil in ihm die für die Bromierung empfindliche Stelle des Benzolringes bereits halogenisiert ist.

Diese Dibromide erscheinen nach den üblichen Formulierungen als Haloidsalze des Aminoxyds R_3NO und hätten deshalb vielleicht durch Einwirkung von Basen in die Aminoxyde verwandelt werden können, wobei die Oxyalkylammonbromide als Zwischenprodukte zu erwarten gewesen wären, etwa nach der Umsetzung:

$$R_3NBr_2 + KOH = R_3N<^{OH}_{Br} + KBr;$$

$$R_3NBr_2 + 2\,KOH = R_3NO + 2\,KBr + H_2O.$$

Allein die vielfach variierten Versuche hiezu waren resultatlos; hiebei wurde stets das tertiäre Amin zurückgebildet und es entstand entweder freies Brom (wie z. B. durch Wasser) oder unterbromige Säure, die dann weiter auf das tertiäre Amin in bekannter Weise einwirkte. — Diese Reaktionen sind nicht recht verständlich gemäss der üblichen Formulierung mit fünfwertigem Stickstoff, weil man durch dieselben nicht auszudrücken vermag, warum hier nicht wie bei echten Dihaloidsalzen Brom durch die Hydroxylgruppe, bez. durch Sauerstoff ersetzt wird nach den Umsetzungen:

z. B.

$$Pb<^{Br}_{Br} \rightarrow Pb<^{OH}_{Br} \rightarrow Pb<^{OH}_{OH} \rightarrow PbO + H_2O;$$

und

$$R_3N<^{Br}_{Br} \rightarrow R_3N<^{OH}_{Br} \rightarrow R_3N<^{OH}_{OH} \rightarrow R_3NO + H_2O.$$

Wohl aber erscheint das Nichteintreten dieser Reaktion erklärlich mit der Annahme *Werners*[1]), dass der sog. fünfwertige Stickstoff 4 normale und

[1]) Annal. der Chem. 322, 261.

eine besondere, die sog. Neben-Valenz besitzt; hiernach erscheint das Dibromid des Trimethylamins als Trimethylbromammoniumbromid $[(CH_3)_3NBr]Br$; aus diesem würde durch Wasser oder Alkalien zuerst Trimethylbromammoniumhydrat $[(CH_3)_3NBr]OH$ entstehen und dieses in unterbromige Säure und Trimethylamin zerfallen, analog wie Trimethylammoniumbromid in Wasserund Trimethylamin zerfällt:

$$\begin{array}{lll} [(CH_3)_3NBr].Br & \text{analog} & [(CH_3)_3NH]Br \\ \downarrow & & \downarrow \\ [(CH_3)_3NBr]OH & \text{„} & [(CH_3)_3NH]OH \\ \downarrow & & \downarrow \\ (CH_3)_3N + BrOH & \text{„} & (CH_3)_3N + HOH. \end{array}$$

Experimenteller Teil.

I. Oxonium- und Ammoniumsalze.

Pyrone und Pyronsalze.

Dimethylpyron lässt sich sowohl aus dem Dimethylpyrondicarbonsäureester als auch aus Dehydracetsäure durch gewisse Abänderungen der Vorschrift von *Feist*[1]) einfacher und mit besserer Ausbeute erhalten:

Dimethylpyrondicarbonsäureester konnte zwar in guter Ausbeute nach der Methode von *Conrad*[2]) und *Gutzeit* aus Kupferacetessigester und Kohlenoxychlorid erhalten werden, aber die Feist'sche Verseifungsmethode dieses Esters mit Schwefelsäure lieferte dann eine sehr minimale Ausbeute an Dimethylpyron; der Grund hiefür ist nicht allein, wie anfangs angenommen, die Leichtlöslichkeit des Dimethylpyrons in Wasser und Schwerlöslichkeit in Äther, sondern hauptsächlich die zersetzende Wirkung des zum Ausscheiden des Pyrons aus der wässrigen Schicht zugefügten Kalium-

[1]) Annal. d. Chem. 257. 276, 281.
[2]) Ber. 19. 19, 21.

hydroxyds, die zufolge besonderer Versuche mit reinem Pyron und Kaliumhydroxyd namentlich beim Arbeiten ohne Kühlung ziemlich leicht erfolgt.

Der Ester wurde daher mit starker Salzsäure verseift, obgleich sich dieselbe nach *Feist* hiezu wegen der Bildung von Dimethylpyronchlorhydrat nicht so gut eignen soll als der teure Jodwasserstoff, nach einstündigem Kochen des Esters mit Salzsäure am Rückflusskühler und nach dem vorsichtigen Verdampfen der Säure hinterblieb allerdings nicht freies Dimethylpyron wie beim Verseifen mit Jodwasserstoff, sondern dessen Chlorhydrat $C_7H_8O_2.HCl + 2\,H_2O$, das durch seinen Schmelzpunkt $83-85^0$ nach der Reinigung und durch seine sonstigen Eigenschaften erkannt und identificiert wurde; die daraus durch scharfes Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure gewonnene wasserfreie Verbindung zeigte gemäss der Litteraturangabe eine Erhöhung des Schmelzpunktes auf 154^0.

Daraus kann das Dimethylpyron am einfachsten und mit guter Ausbeute erhalten werden durch Digerieren der alkoholischen Lösung des wasserfreien Chlorhydrates mit überschüssigem Baryumkarbonat, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat; wird nun zur Entfärbung mit etwas Tierkohle aufgekocht, so bleibt beim Verdampfen des Filtrates fast reines Dimethylpyron zurück.

Zur weiteren Reinigung für Leitfähigkeitsbestimmungen wird dieses Produkt zwischen grossen Uhrgläsern auf dem Sandbad sublimiert, wobei man zweckmässig die Temperatur immer etwas unter dem Schmelzpunkt 132^0 des Dimethylpyrons hält; das in prächtigen, rein weissen Nadeln erhaltene Sublimat wird eventuell nochmals aus absolutem Äther umkrystallisiert.

Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist nur zu beachten, dass die alkoholische Lösung des Pyrons grosse Neigung hat, die Gefässwände zu übersteigen, aber durch hochwandige Gefässe und rasches Arbeiten lassen sich Verluste leicht vermeiden.

Ebenso zieht sich das aus dem Dicarbonsäure-Ester entstandene Chlorhydrat beim Verdampfen der Salz-Säure leicht an den Wänden herauf, trocknet ein, und wird alsdann bei Wasserbadtemperatur zum Teil in Salzsäure und Pyron zersetzt, wobei letzteres aber schon gegen 80° zu sublimieren beginnt; um diese Verluste zu vermeiden, wird der grösste Teil der Salzsäure erst am absteigenden Kühler im Kolben abdestilliert, das hinterbleibende Magma dann im Schälchen vorsichtig auf dem Wasserbad unter 80° von der Flüssigkeit befreit und dann im Exsiccator über Kaliumhydroxyd weiter getrocknet, worauf aus dem wasserfreien Rückstand die Säure abgespalten wird.

Unter Beobachtung dieser durch Versuche ermittelten Vorsichtsmassregeln konnten schliesslich aus 10 g des Rohproduktes von Dimethylpyron-chlorhydrat 6 g reines Dimethylpyron, also circa 77 % der theoretischen Menge erhalten werden.

Auf die gleiche Weise konnte nun auch Dimethylpyron aus Dehydracetsäure dargestellt werden; denn diese wird ja beim Kochen mit starker Salzsäure in das Chlorhydrat des Pyrons umgewandelt, aus dem dann auf die oben angegebene Weise das freie Pyron gewonnen wird; da Dehydracetsäure leicht erhältlich ist, so führt diese Methode noch rascher und billiger zum Ziele als die Darstellung aus dem Dimethylpyrondicarbonsäureester.

Die zersetzende Wirkung des concentrierten Alkalis auf Dimethylpyron wurde dadurch nach-

gewiesen, dass die Menge Pyron, die aus einer abgewogenen Menge des Chlorhydrates (1 g) nach dem Übersättigen mit Alkali bei gewöhnlicher Temperatur, durch Ausäthern wieder gewonnen wurde (0,09 g), weit hinter der berechneten Menge (0,76 g) zurückblieb, selbst nach 15-maligem Ausäthern; wird dagegen das Alkali unter Kühlung der Lösung zugesetzt, so wird die Ausbeute besser, wenn schon auch hier eine merkliche Menge des Pyrons durch Ausäthern nicht wieder zu gewinnen ist.

Dimethylpyronsalze.

Diese Salze lassen sich durch Abdampfen bez. Eindunsten mit den betreffenden Säuren wegen der leichten Abgabe der Säure und wegen der Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol durch Umkrystallisieren daraus oder Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether nicht sehr bequem in reinem Zustand erhalten; am raschesten und reinsten werden sie mit Ausnahme des Nitrates aus ätherischer Pyronlösung durch die betreffende Säure gefällt.

Das salzsaure Salz fällt hiebei in farblosen Kryställchen wasserfrei aus, während es aus Wasser mit 2 Molekülen Wasser krystallisiert. Analyse des im Exsikkator gewichtskonstant gewordenen Produktes:

Für $C_7H_8O_2.HCl$ ber. HCl = 22,74 %
gef. = 22,63 %.

Das bromwasserstoffsaure Salz verhält sich ganz ebenso; das jodwasserstoffsaure Salz dagegen zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil in Dimethylpyron und Jodwasserstoff, bez. Jod, weshalb auch *Feist*[1]) aus Dehydracetsäure durch Kochen mit

[1]) Annal. d. Chem. 257. 276.

Jodwasserstoff und Abdampfen sogleich freies Dimethylpyron erhielt.

Das Sulfat $C_7H_8O_2.H_2SO_4$ war bisher noch nicht bekannt, weil es nach *Collies*[1]) Methode kaum erhältlich ist; es wird aber aus der aetherischen Pyronlösung durch Zusatz von 1 Molekül konzentrierter, mit Aether verdünnter Schwefelsäure gefällt; der rein weisse Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Schwefelsäure sofort wieder auflöst, wird auf Thon abgepresst, in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Aether gefällt und wegen seiner starken Hygroskopizität rasch auf Thonplatten über Phosphorpentoxyd im Exsiccator gut getrocknet. Die Titration der Schwefelsäure mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge auf den neutralen Punkt ergab, dass das saure Salz vorlag:

Für $C_7H_8O_2.H_2SO_4$ ber. H_2SO_4 = 44,14 %
gef. H_2SO_4 = 42,97 %.

Das Nitrat konnte dagegen auf diese Weise nicht gefällt, sondern nur nach *Collie*[1]) durch Eindunsten des Pyrons mit Salpetersäure dargestellt werden.

Verhalten des Dimethylpyrons und seiner Salze in wässriger Lösung.

Die Dimethylpyronsalze wurden zur Ermittlung von Anhaltspunkten für die Stärke der Basicität des Dimethylpyrons unter verschiedenen Bedingungen untersucht; da diese Versuche aber inzwischen durch die umfassenden Arbeiten *Walkers*[2]) und namentlich

[1]) Journal Chem. Soc. 75. 710.
[2]) Ber. 34. 4115.

Waldens[1]) überholt worden sind, so seien dieselben nur kurz angeführt.

Zunächst wurde konstatiert, dass Dimethylpyron die Salzsäure momentan bindet und dass das salzsaure Salz durch Natronlauge sofort total zersetzt wird, wodurch eine gegenteilige Ansicht *Baeyers*[2]), dass zur Bildung des salzsauren Salzes eine messbare Zeit nötig sei, die inzwischen von ihm selbst berichtigt wurde, sich erledigt; das momentane Herstellen des Gleichgewichts zeigt sich dadurch, dass beim Zufügen von Dimethylpyron zur Säure die Leitfähigkeit sich sofort auf einen bestimmten Wert einstellt und auch innerhalb längerer Zeit konstant bleibt; auch bei den Versuchen, Dimethylpyron aus der Lösung nach Zusatz von Salzsäure wieder auszuäthern, hatte die Zeit keinen Einfluss auf die ausgeätherte Menge des Pyrons unter sonst gleichen Umständen.

Ferner zeigt auch das System: 1 Mol. Dimethylpyron + 1 Mol. Schwefelsäure sofort eine konstante und ebenso grosse Leitfähigkeit wie das Sulfat des Pyrons, was ebenso für das System 1 Mol. Dimethylpyron + 1 Mol. Salzsäure im Vergleich mit dem Chlorhydrat des Pyrons gilt, was folgende Zahlen beweisen:

Leitfähigkeiten bei 25°:

	H_2SO_4 + Dimethylpyron:		Dimethylpyronsulfat:	
	1. Versuch	2. Versuch	1. Versuch	2. Versuch
v	μ	μ	μ	μ
1	229	227	225	225
2	297	296	290	291
4	326	326	320	323
8	388	385	381	381
16	430	431	425	427

[1]) Ber. 34. 4185. 35. 1164.

[2]) Ber. 34. 2679.

H_2SO_4 + Dimethylpyron:		Dimethylpyronsulfat:	
	1. Versuch	2. Versuch	1. Versuch	2. Versuch
v	μ	μ	μ	μ
32	468	466	460	463
64	519	517	515	515
128	556	550	550	550
256	616	612	609	608
512	666	663	660	661
1024	699	698	695	694

HCl + Dimethylpyron:		Dimethylpyronchlorhydrat	
	1. Versuch	2. Versuch	1. Versuch	2. Versuch
v	μ	μ	μ	μ
16	355	356	350	345
32	370	369	369	366
64	378	378	380	376

Dass diese Salze in wässriger Lösung nahezu vollständig hydrolysiert sind, erweist die folgende vergleichende Zusammenstellung der Leitfähigkeiten von freier Salzsäure und von einer Lösung von Salzsäure + 1 Mol. Dimethylpyron.

Leitfähigkeiten bei 25^0:

	Salzsäure	Salzsäure + Dimethylpyron
v	μ	μ
16	370	356
32	382	369
64	390	378

Der sehr geringe Leitfähigkeitsrückgang der Salzsäure durch Dimethylpyron zeigt also eine nur sehr geringe Salzbildung an. Dieser Rückgang wird ausserdem wohl nicht nur durch Salzbildung, sondern

auch durch die physikalische Zustandsänderung des Mediums hervorgerufen werden; denn andere Nichtleiter oder äusserst schlechte Elektrolyte drücken die Leitfähigkeit der Salzsäure ähnlich herab, wie aus den folgenden Versuchen mit Rohrzucker [1]) und Chloralhydrat hervorgeht:

Leitfähigkeiten bei 25°:

		v	16	32	64	128
1. Salzsäure		μ	370	382	390	394
2. HCl + Dimethylpyron		μ	355	370	378	—
2. HCl + Chloralhydrat		μ	363	371	377	385
3. HCl + Rohrzucker		μ	356	375	383	388.

Die letzten beiden Werte liegen also kaum höher als die von Salzsäure + Dimethylpyron; man könnte also auch annehmen, dass Rohrzucker ebenso wie Dimethylpyron in geringen Mengen ein Chlorhydrat bilde. Da nun aber diese Salzbildung beim Chloralhydrat wohl ausgeschlossen ist, so wird der Leitfähigkeitsrückgang in all diesen Fällen im Wesentlichen nur auf die geringere Jonenbeweglichkeit in Folge der physikalischen Zustandsänderung des Lösungsmittels zurückzuführen sein, was ja mit dem *Arrhenius*schen Satze, dass die Leitfähigkeit immer durch Zusatz von Nichtleitern zurückgeht, wie mit der von *A. Hantzsch* [2]) konstatierten Abnahme der Leitfähigkeit von Natronhydrat durch Zusatz von Pyridin oder Methylalkohol übereinstimmt.

[1]) Die Inversion des Rohrzuckers findet bei diesen Concentrationen so langsam statt, dass sie bei diesen rasch ausgeführten Versuchen vernachlässigt werden kann.

[2]) Ber. 34. 3156.

Noch deutlicher zeigen sich diese Verhältnisse bei grösseren Konzentrationen, für welche sich schwefelsaure Lösungen am besten eignen:

Leitfähigkeiten bei 25^0:

v	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024

1. Schwefelsäure

μ	345	377	401	448	475	508	551	581	637	670	710

2. H_2SO_4 + Dimethylpyron

1. μ	229	197	326	388	430	468	519	556	616	666	699
2. μ	227	296	326	385	431	466	517	550	612	663	698

3. H_2SO_4 + Chloralhydrat

1. μ	259	310	337	365	394	—	—	—	—	—	—
2. μ	265	318	342	375	399	—	—	—	—	—	—

4. H_2SO_4 + Traubenzucker

1. μ	130	161	192	220	259	—	—	—	—	—	—
2. μ	132	165	193	222	263	—	—	—	—	—	—

5. H_2SO_4 + Rohrzucker

μ	174	223	273	303	340	—	—	—	—	—	—

Wie man sieht, geht die Leitfähigkeit der Schwefelsäure in konzentrierterer Lösung durch ein Mol. der verschiedenen Stoffe sehr stark zurück, aber doch durch Chloralhydrat erheblich weniger als durch Dimethylpyron, dagegen durch Trauben- oder Rohrzucker noch stärker, wobei allerdings der Einfluss des Volumens dieser hoch molekularen Körper auf die Konzentration der Lösung zu berücksichtigen ist.

Dass nicht etwa die beiden Stoffe aufeinander einwirken, wurde durch die Konstanz der Leitfähigkeit nach längerem Stehen und sogar nach 2 stündigem

Erhitzen der Lösung auf 100° sowie dadurch konstatiert, dass auch der Titre der Schwefelsäure sich mit der Zeit nicht ändert. Auch *H. Ley*[1]) hat schon früher den starken Einfluss der Zuckerkörper auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte konstatiert.

Darnach hat das Pyron keine spezifisch basischen Eigenschaften, sondern zeigt nur analoge Verhältnisse wie viele andere Stoffe in sauren Lösungen.

Endlich wurde noch der Zustand des salzsauren Dimethylpyrons in absolutem und wässrigem Alkohol mit demjenigen von freier Salzsäure und einem Ammonchlorid, nämlich Dimethylammoniumchlorid unter gleichen Bedingungen verglichen.

Leitfähigkeit in absolutem Alkohol bei 25°:

v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
				1. Salzsäure:					
μ	—	—	21	24,5	28	32			
				2. Dimethylpyronchlorhydrat:					
μ	12,14	15,3	18,24	22,31	25,99	28,54	32,58	36,61	39,58
				3. Dimethylammoniumchlorid:					
μ	11,23	12,48	14,77	17,84	20,76	25,24	29,88	34,32	38,67

Leitfähigkeiten in Alkohol-Wassergemischen bei 25°:

v	Alkohol-Procente	1. Salzsäure μ	2. Dimethylpyronchlorhydrat μ	3. Dimethylammoniumchlorid μ
16	100 %	21,2	18,24	14,77
16	75 %	59,7	52,43	26,20
16	50 %	112	98,47	35,58
16	25 %	202	148,1	52,42

[1]) Zeitschrift f. phys. Chem. 30. 209.

Die Werte für das Oxoniumsalz liegen also auch hier näher denen der freien Salzsäure als denen des Ammonsalzes; ersteres ist also auch in Alkohol und in Alkohol-Wassergemischen sehr weitgehend hydrolysiert; der Wasserzusatz erhöht die Leitfähigkeit und die Spaltung des Oxoniumsalzes in seine Componenten viel beträchtlicher als beim Ammonsalz, die Säuren werden eben viel fester an Ammoniakderivate angelagert als an Wasserderivate.

Entsprechend dem auch von *Walden* und von *Baeyer* festgestellten fast totalen Zerfall des salzsauren Dimethylpyrons in verdünnter wässriger Lösung wird dieser Lösung durch wiederholtes Ausäthern schliesslich fast alles Pyron entzogen; nur bei einem gewissen Ueberschuss an freier Salzsäure, welche die Spaltung des Chlorhydrates zurückdrängt, wird vom Aether fast kein Pyron mehr aufgenommen, während bei molekularen Mengen von Säure und Base diese sich auf die wässrige und ätherische Schicht verteilt. Dieses Resultat der Ausätherungsversuche wurde bald darauf von *Baeyer* und *Villiger* bestätigt und zugleich quantitativ verfolgt, wobei sich ergab, dass aus einer Lösung des Dimethylpyrons in etwa 10 % iger Salzsäure fast keine Base mehr ausgeäthert werden kann, wenn die Lösung auf 1 Mol. Dimethylpyron rund 10 Mole Salzsäure enthält.

Dimethylpyron selbst reagiert in wässriger Lösung auf Lakmus völlig neutral und demgemäss stellt es sich in Uebereinstimmung mit *Waldens*[1]) schon publizierten Zahlen als äusserst schlechten Elektrolyten dar; nach *Walden*[1]) ist das Dimethylpyron als Base betrachtet etwas stärker als Harnstoff und

[1]) Ber. 34. 4185.

etwas schwächer als Betain; seine Leitfähigkeit ähnelt sehr derjenigen von Chloralhydrat, Traubenzucker oder Rohrzucker, die zur Verwendung kamen; doch machen die folgenden Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit, da sie durch mögliche Verunreinigungen der letzteren Stoffe beeinflusst sein könnten, und auch die Reinheit des Wassers bei diesen Körpern eine grosse Rolle spielt; die Eigenleitfähigkeit des Wassers ist nicht berücksichtigt.

Leitfähigkeiten bei 25^0:

1. Dimethylpyron		2. Chloralhydrat		3. Rohrzucker		4. Traubenzucker	
v	μ		μ		μ		μ
8	0,10		0,12		0,18		0,14
16	0,12		0,14		0,18		0,15
32	0,25		0,15		0,17		0,17
64	0,28		0,17		0,19		0,20

Verhalten des Dibenzopyrons oder Xanthons $C_6H_4\langle^{CO}_{O}\rangle C_6H_4$.

Dibenzopyron wird durch Condensation von Phenylsalicylsäure $C_6H_4\langle^{OC_6H_5}_{COOH}$ mit konz. Schwefelsäure nach der Vorschrift von *Graebe*[1]) nur in schlechter Ausbeute und stark verunreinigt erhalten; da überdies die Reindarstellung der Phenylsalicylsäure einige Schwierigkeiten hat, wurde das Xanthon nach der Methode von *W. Perkin*[2]) aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid dargestellt; das in guter Ausbeute erhaltene Produkt konnte durch öfteres

[1]) Ber. 21. 502.
[2]) Ber. 16. 339.

Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol leicht gereinigt werden.

Additionsprodukte des Xanthons mit Säuren konnten weder bei gewöhnlicher noch bei höherer oder tieferer Temperatur unter verschiedentlich variierten Versuchsanordnungen erhalten werden; beim anhaltenden Kochen mit konz. Salzsäure wurden allerdings nach Abtreiben des unveränderten Xanthons mit Wasserdämpfen aus dem geringen Abdampfungsrückstand durch Auskochen mit Wasser und nach dem Umkrystallisieren aus warmem Wasser schliesslich weisse Krystallnädelchen erhalten, die aber bei längerem Stehen im Lösungswasser oder beim raschen Abdampfen desselben eine schmierig braune Masse ergaben. Jene Kryställchen, die bei 300° noch nicht schmelzen, enthielten zwar Säure, aber viel mehr als sich für salzsaures Dibenzopyron berechnet:

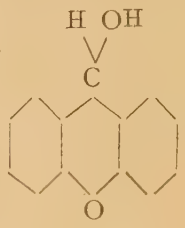
Ber. für salzsaures Xanthon

$C_{13}H_8O_2.HCl$ = 17,03 % Chlor

gef. für die Krystallnadeln: = 24,05 % Chlor.

Für eine weitere Untersuchung war ihre Menge zu gering.

Das für das Dimethylpyron angenommene Vermögen des Sauerstoffs, in gewissen Fällen basisch und zugleich höherwertig funktionieren zu können, scheint bei diesem Körper völlig verloren gegangen zu sein, wenigstens für die angewandten Mineralsäuren, während ein Reduktionsprodukt desselben, das Xanthydrol



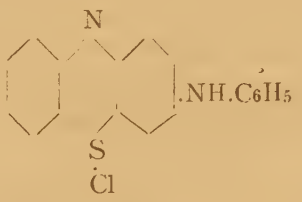
nach *A. Werner*[1]) wieder Säuren addiert; aber diese sog. Xanthoxoniumsalze werden durch Wasser nicht nur hydrolysiert, sondern sogleich völlig zersetzt, weshalb auf ihre Untersuchung verzichtet wurde.

Auch die weiteren Versuche zur Darstellung von Säurederivaten schwefelhaltiger Körper, die dem Dimethylpyron oder dem Xanthon analog sind, waren von keinem Erfolg begleitet; es gelang z. B. nicht, etwa Salzsäure, Brom- oder Jodwasserstoff an Dimethylsulfid, an Diaethylsulfid, Thiophen, Diaethylendisulfid, Thioxanthon anzulagern.

II. Salze und Basen aus Oxazinen und Thiazinen.

Sogen. Phenazthioniumverbindungen.

Phenazthioniumkörper z. B. das Monoanilidophenazthioniumchlorid



waren nach *Kehrmanns*[2]) unveränderter Vorschrift nicht in reinem Zustand zu gewinnen, da die betreffenden Salze nach den gemachten Erfahrungen etwas andere Eigenschaften hatten, als nach *Kehrmann* und namentlich nicht **leicht**, sondern **schwer** löslich in Wasser sind. Bei der Oxydation von Thiodiphenylamin und Anilinchlorhydrat in alkoholischer Lösung durch überschüssiges Eisenchlorid

[1]) Ber. 34. 3300.
[2]) Annal. d. Chem. 322. 40.

entstand nicht, wie es nach *Kehrmann* der Fall sein soll, ein Krystallbrei, obgleich möglichst konzentrierte Lösungen angewandt worden waren; vielmehr schieden sich nach längerem Stehen geringe Mengen von Farbstoffschmieren aus; beim darauf folgenden Aussalzen fiel der Farbstoff nicht in Flocken, sondern in den meisten der zahlreichen Versuche in zähen, schmierigen Massen nieder. Dieser so erhaltene Körper ist im Gegensatz zu *Kehrmann*s Angabe in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem Wasser, aber anscheinend nur unter starker Hydrolyse oder beginnender Zersetzung, da die Lösung nur schwach schmutziggrün gefärbt war; bedeutend leichter wurde er von Alkohol, besonders in der Wärme, mit intensiv blauer Farbe aufgenommen.

Aus einer solchen heiss bereiteten alkoholischen Lösung schied sich bei langsamen Zusatz von Wasser ein Krystallbrei eines Farbstoffes wieder aus, der zufolge einer Schwefel- und Chlorbestimmung die Zusammensetzung des *Kehrmann*schen Monoanilidophenazthioniumchlorides besass:

Ber. für $C_{18}H_{13}N_2SCl$ Schwefel = 9,86 %;
gef. Schwefel = 9,98 %;
Ber. Chlor = 10,94 %; gef. = 10,65 %.

Doch ist wieder die Fällbarkeit des Chlorids aus der alkoholischen Lösung durch Wasser nicht in Einklang zu bringen mit der Litteraturangabe, dass der Farbstoff in Wasser leicht löslich sei.

Die aus dem salzsauren Salz durch Natronlauge in braunen Flocken abgeschiedene Base zeigte nach dem vorsichtigen Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol den von *Kehrmann* angegebenen Schmelzpunkt 150°; aber auch das aus der Base regenerierte Chlorid war wieder schwer

löslich in Wasser; zu einer heiss bereiteten Lösung der Base in viel Alkohol und wenig Benzol wurde langsam unter Umrühren stark verdünnte Salzsäure bis zu geringem Ueberschuss zugetropft; nach längerem Stehen schied sich das salzsaure Salz in krystallinischem Zustand aus; seine geringe Löslichkeit in Wasser gestattete aber nicht, die Leitfähigkeit und damit den Zustand des Salzes in wässriger Lösung zu untersuchen.

Das entsprechende Monoanilidophenazthioniumbromid, nach *Kehrmann*[1]) aus Phenazthioniumbromid beim Verreiben mit Anilin gewonnen, war anfangs auch schmierig, konnte aber durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schliesslich krystallinisch erhalten werden; es war aber ebenfalls in Wasser zu schwer löslich, um in der gewünschten Weise untersucht werden zu können; dasselbe gilt vom Nitrat, das durch Salpetersäure aus der wässrig-alkoholischen Lösung des Chlorids krystallinisch gefällt wird.

Sogen. Amidierte Phenazthioniumsalze.

Von diesen Salzen besitzen die wichtigen Farbstoffe: das Methylenblau und das Lauth'sche Violett die für die Untersuchung erforderliche Leichtlöslichkeit in Wasser. Das Methylenblau ist bereits von *A. Hantzsch* und *Osswald*[2]) untersucht worden und erwies sich als echtes, nicht einmal spurenweise hydrolysiertes Ammoniumsalz.

Das gleiche Resultat ergab sich für das Lauth'sche Violett; auch dieser Farbstoff[3]) konnte, frei-

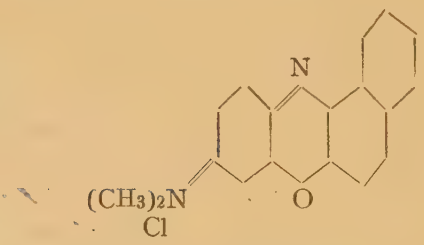
[1]) Ber. 34. 4170.
[2]) Ber. 33. S. 278.
[3]) Ber. 9, 1035.

lich nur mit grossen Verlusten aus dem Rohprodukt in reinem, schön krystallisierten Zustand gewonnen werden und zwar am besten durch vorsichtiges Abdunsten einer bei etwa 70° gesättigten wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die Leitfähigkeit dieses in prächtig kupferroten Krystallnadeln erhaltenen Farbstoffes änderte sich kaum nach nochmaligem, vorsichtigen Umkrystallisieren aus heissem Wasser, kommt also dem reinen Salz zu.

Leitfähigkeit des Lauth'schen Violetts bei 25°:

	v =	128	256	512	1024
Erste Probe	μ =	75,6	78,2	80,5	81,7
Zweite Probe	μ =	75,9	78,0	81,0	82,1

Meldola-Blau:



Auch dieser Farbstoff konnte nach des Entdeckers[1]) Vorschrift trotz wiederholter Versuche im günstigsten Fall nur ganz undeutlich krystallinisch erhalten werden; zumeist war das Produkt schmierig und unrein, sodass in der Reinigungsvorschrift irgend ein für das Krystallisieren wesentlicher Punkt ausgelassen sein dürfte. Dagegen liess sich aus einem technischen, krystallisierten Praeparat durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol der

[1]) R. Meldola, Ber. 12. 2066; 14. 532.

reine Farbstoff, allerdings nur unter grossen Verlusten gewinnen, da derartige alkoholische Lösungen die Hauptmenge des Farbstoffes auch wieder als halbfeste, zähe Masse absetzen. Als Kriterium der Reinheit diente auch hier die Constanz der Leitfähigkeit nach weiterem Umkrystallisieren; die Leitfähigkeit des Meldolablaus ist die eines echten, nicht hydrolysierten Farbstoffammoniumsalzes; sie zeigt fast dieselben Werte und dasselbe Wachstum dieser Werte mit steigender Verdünnung, wie Krystallviolett- oder Pararosanilinchlorhydrat:

Leitfähigkeiten bei 25°:

	1. Meldolablau		2. Krystallviolett-	3. Pararosanilin-
	1. Probe	2. Probe	chlorhydrat	chlorhydrat
v	μ_1	μ_2	μ	μ
64	78,2	78,0	—	—
128	82,3	82,4	88,3	—
256	86,9	87,0	92,1	87,7
512	88,7	88,8	94,1	89,3
1024	91,9	92,1	95,0	91,1

Lauth'sches Violett und Meldolablau sind also wie das Methylenblau echte Ammoniumsalze und keine Thionium- bez. keine Oxoniumsalze; sie behalten die ihnen vor Aufstellung der Oxoniumtheorie beigelegten Formeln.

Die aus diesen Farbstoffchloriden durch Natronlauge primär entstehenden Basen zeigen ein graduell verschiedenes Verhalten. Die Methylenblaubase ist eine echte, völlig dissoziierte, relativ stabile, quaternäre Ammoniumbase, kann also keine Thioniumbase sein; denn das System (1 Mol. Methylenblauchlorid + 1 Mol. NaOH) besitzt nach *Hantzsch* und *Osswald*[1])

[1]) Ber. 33. 278.

die additive Leitfähigkeit der Componenten und fällt mit der Zeit nur äusserst langsam (vielleicht durch Absorption von Kohlensäure).

Leitfähigkeit der Methylenblaubase im System:
(Methylenblauchlorid $v = 256$ + NaOH $v = 256$
= NaCl $v = 512$ + Methylenblaubase $v = 512$)

Zeit — t =	2^m	5^m	10^m	30^m	60^m (in Minuten)
μ bei 25^0 =	149,9	148,1	147,2	139,8	132,4

Die echte Lauth'sche Violett-Base ist bereits viel unbeständiger; sie lässt sich aber noch vorübergehend in verdünnter wässriger Lösung nachweisen; denn es ergab sich, dass die Leitfähigkeit des Systems (1 Mol. Lauth'sches Violett + 1 Mol. NaOH) bereits unmitelbar nach dem Mischen bei 25^0 und $v = 256$ den Chlornatriumwert $NaCl\mu = 114{,}7$ nicht sehr erheblich übersteigt und schliesslich fast bis auf denselben sinkt.

Leitfähigkeit des Systems:
L.-Violett $v = 128$ + NaOH $v = 128$ = NaCl $v = 256$
+ L.-Base $v = 256$

Zeit t =	5^m	10^m	20^m	2^h	10^h	15^h	28^h
μ bei 25^0 =	132,4	130,8	129,2	128,3	124	120,5	115,3

Zieht man von diesen Werten denjenigen des Chlornatriums NaCl $\mu = 114{,}7$ für $v = 256$ ab, so bleiben die Werte der Lauth'schen Base bei 25^0:

t	= 5^m	10^m	20^m	2^h	10^h	15^h	28^h
μ bei 25^0 =	17,7	16,1	14,5	13,6	9,3	5,8	0,6

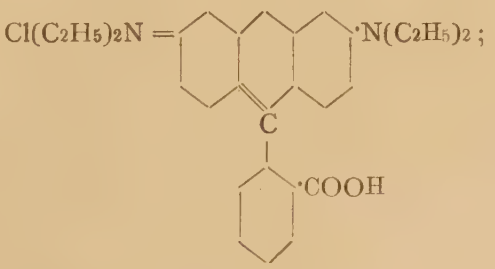
Diese Werte sind also sehr klein und sinken sehr rasch bis fast auf den Chlornatriumwert. Die echte Ammoniumbase wird also äusserst rasch verändert und isomerisiert. Dies zeigt sich auch dadurch, dass die violette Farbe der Lösung rasch lichter wird und endlich fast völlig verschwindet.

Die echte Meldolablaubase ist nicht einmal vorübergehend nachzuweisen; denn das System (Melblaudolablauchlorid $\upsilon = 32 + NaOH\upsilon = 32$ = Meldolabase$\upsilon = 64 + NaCl\upsilon = 64$) zeigt bei 25^0 sofort nach dem Mischen der Lösungen die Leitfähigkeit des Chlornatriums (ca. 110 bei 25^0 und $\upsilon = 64$).

Diesem sofortigen Zerfall der echten Ammonbase entspricht die rasche Entfärbung der intensiv violettblauen Lösung durch den Alkalizusatz; durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure wird wieder die blaue Farbe, also das ursprüngliche Chlorhydrat regeneriert: die echte Ammoniumbase wandelt sich also äusserst rasch in eine Pseudobase um, die vielleicht analog der Atomwanderung beim Flavindulin[1]) durch eine Wanderung der Hydroxylgruppe vom Stickstoff an ein Kohlenstoffatom, also durch Bildung einer Carbinolbase, entsteht.

Rhodaminfarbstoff B.

Endlich wurde noch einer der Rhodaminfarbstoffe,[2]) die ja nach *Werner* gleichfalls Oxoniumsalze darstellen sollen, untersucht und zwar das Phtalein des Diäthylmetaamidophenols:



[1]) A. Hantzsch und Osswald, Ber. 33. 291.
[2]) Bad. Soda-Anilin-Fabrik Ber. 21. R. 682.

Das Handelsprodukt wurde durch öfteres Umkrystallisieren gereinigt, aber nicht aus Wasser, wie in der Litteratur angegeben, oder aus einem Alkohol-Wassergemisch, da diese Lösungen den Farbstoff zumeist in schmieriger Form wieder abscheiden, selbst nach dem Einimpfen von Krystallfragmenten, sondern aus einer warmen alkoholischen Lösung, die der Verdunstung im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur überlassen wurde; so wurde der Farbstoff in schön glänzenden, festen Krystallplättchen gewonnen. Das Chlorhydrat ist in Wasser ziemlich leicht löslich, ist aber nicht beständig darin, sondern die anfangs klare Lösung trübt sich bei längerem Stehen und scheidet einen feinpulverigen roten Niederschlag ab, anscheinend ein basisches Salz, da er sich auf Zusatz von etwas Salzsäure wieder auflöst.

Auch aus der Leitfähigkeit ergibt sich, dass dieses Salz mit steigender Verdünnung stark hydrolytisch gespalten wird, während die Anfangswerte auch hier in der Nähe derjenigen echter Ammoniumsalze liegen, und nicht einem Oxoniumsalz entsprechen können: Leitfähigkeiten des Rhodaminchlorhydrates bei 25^0:

v =	32	64	128	256	512	1024
μ_1 =	99,5	116,5	134,9	160,5	188,0	215,3
μ_2 =	98,3	117,2	133,4	161,8	191,1	217,4.

Diese Werte blieben ziemlich konstant, auch nachdem die ursprünglich ganz klare Lösung sich schon getrübt hatte.

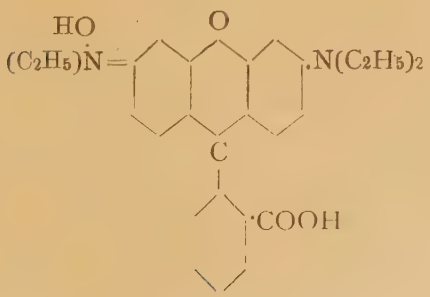
Ein etwas eigentümliches Verhalten zeigt das Salz gegen Natronlauge: Lässt man 1 Mol. Natronlauge von der Verdünnung $v = 32$ zu 1 Mol. Farbstofflösung von gleicher Verdünnung fliessen, so entsteht ein Niederschlag der Farbbase, der sich in überschüssiger Lauge von gleicher Concentration nicht

wieder löst; fliesst aber umgekehrt 1 Mol. Farbstofflösung in 1 Mol. Natronlauge, so entsteht eine klare Lösung, indem der an der Einflussstelle zunächst sich bildende Niederschlag beim Umschütteln sich sofort wieder löst, und auch bei längerem Stehen nicht wieder abgeschieden wird.

Die Leitfähigkeit einer nach dem zweiten Verfahren bereiteten klaren Lösung ergab im System: (1 Mol. Rhodaminsalz$_v = 32$ + 1 Mol. NaOH$_v = 32$ = NaCl$_v = 64$ + Rhodaminbase$_v = 64$) bei 25° sogleich den Kochsalzwert $\mu_{64} = 110{,}2$.

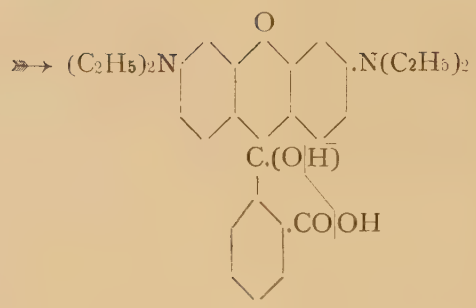
Jedenfalls geht die aus dem Salz primär abgeschiedene chinoide unbeständige Ammoniumbase (I) durch Wanderung der Hydroxylgruppe zuerst in das Carbinol (II) über; da dieses zugleich eine Oxysäure ist, so wird weiter durch Wasserabspaltung das Lakton (III) erzeugt werden:

(I)



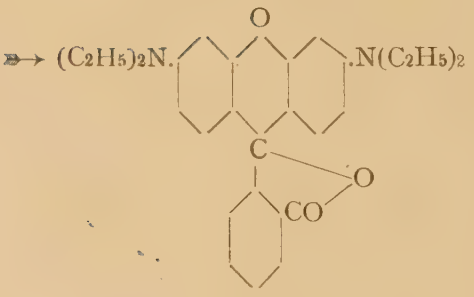
unbest. Ammoniumbase

(II)



Oxysäure
Carbinol

(III)



Lakton.

III. Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Trimethylamin.

Wie schon im allgemeinen Teil bemerkt, findet *A. v. Baeyer* in den Betrachtungen *Willstätters* [1]) über die Constitution der Salze des Trialkylaminoxyds

[1]) Ber. 33. 1636.

eine weitere Stütze für die sog. Oxoniumtheorie. „Nach *Willstätter* entsteht aus unterchloriger Säure und tertiären Aminen unter Elimination von Alkohol ein Dialkylaminchlorid. Unter der Annahme, dass die primäre Wirkung der unterchlorigen Säure, ebenso wie bei der von *J. Braun*[1]) beobachteten Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine, in einer Addition besteht, sollte dieses Produkt die Formel

$$(CH_3)_3N<^{OH}_{Cl}$$

besitzen; da dasselbe aber nicht beständig, also nicht identisch ist mit dem äusserst beständigen Chlorhydrat des Trimethylaminoxyds, so erteilt *Willstätter* diesem letzteren die Formel

$$(CH_3)_3N : O.^{H}_{Cl},$$

also eine Oxoniumformel.

Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Trimethylamin entsteht in der That als letztes Reaktionsprodukt Dimethylaminchlorid; beim Zusammengeben einer wässrigen Lösung von Trimethylamin und reiner unterchloriger Säure, bereitet durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd und durch mehrmalige fraktionierte Destillation im Dunkeln völlig gereinigt, tritt sofort der stechende Geruch des Dimethylaminchlorids auf; durch Destillation und Aussalzen des Destillates mit viel wasserfreiem Natriumsulfat wurde ein gelbliches Oel isoliert, das durch direkten Vergleich mit dem Dimethylaminchlorid[2]) identificiert wurde, das durch Erhitzen von Dimethylammoniumchlorid mit unterchlorigsaurem Natrium ent-

[1]) Ber. 33. 1438.

[2]) Ann. d. chém. et de phys. J. 17. 288.

steht. Diese Reaktion zwischen unterchloriger Säure und Trimethylamin geht allerdings auch schon bei 0° vor sich; doch wird die vorherige Bildung eines Additionsproduktes, und zwar des Trimethylammoniumhypochlorits $(CH_3)_3N<^{H}_{OCl}$, durch folgenden Versuch wahrscheinlich: Lässt man zur wässrigen Lösung des Trimethylamins in einem Gefäss zu Leitfähigkeitsbestimmungen eine äquivalente Menge verdünnter unterchloriger Säure bei 25° zufliessen, so zeigt das Gemisch nach dem Durchrühren zunächst ein Leitvermögen $\mu_{32} =$ ca. 50, während die Leitfähigkeit des Trimethylamins [1]) $\mu_{32} = 10{,}9$, die der unterchlorigen Säure nach *Jakowkin* [2]) aber nur $\mu_{14{,}49} = 0{,}77$ beträgt. Es ist also durch das Mischen der beiden Componenten ein viel besserer Elektrolyt entstanden und dieser kann wohl nur dissociirtes Trimethylammoniumhypochlorit sein. Die Leitfähigkeit des Gemisches steigt aber fortwährend und beträgt nach einigen Stunden bereits fast 300 Einheiten; dies zeigt einen weiteren Zersetzungsprozess an, bei welchem unter anderm auch Salzsäure entsteht. Dass die unterchlorige Säure nach *Willstätters* Ansicht oxydierend auf den primär entstandenen Additionskörper einwirke, ist deshalb wenig wahrscheinlich, weil der stechende Geruch des leicht flüchtigen Dimethylaminchlorids sofort nach dem Mischen der Componenten auftritt, selbst dann, wenn keine überschüssige Säure, wie bei obigem Versuch, sondern äquivalente Mengen von Amin und Säure vorhanden sind.

Wenn sich also auch primär Trimethylammoniumhypochlorit bildet, so ist doch nicht gesagt und auch

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13. 320.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem 29. 631.

nicht wahrscheinlich, dass das undissoziierte Salz als solches in Methylalkohol und Dimethylaminchlorid $N(CH_3)_2Cl$ zerfällt; vielmehr wird es weitgehend hydrolytisch gespalten sein und so werden wohl eher die beiden Componenten sich in obigem Sinne umsetzen:

$$N(CH_3)_3 + HOCl = CH_3OH + N(CH_3)_2Cl.$$

Dass die Additionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren und Trimethylaminoxyd nicht die *Willstätter*sche Oxoniumformel $(CH_3)_3N : O.\overset{H}{\underset{X}{}}$ besitzen, zeigt auch deren Leitfähigkeit. Trimethyloxyammoniumjodid, nach der Vorschrift von *A. Hantzsch* und *Hilland*[1]) dargestellt, krystallisiert, wie auch *Dunstan* und *Goulding* feststellten, nicht mit $^1/_2$ Molecül Wasser, sondern wasserfrei, wie sich aus der Titration des Jodgehaltes mit $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung ergab:

Ber. für $N(CH_3)_3\begin{cases}OH\\J\end{cases}$ 62,56 % Jod; gef. 62,57 % Jod.

Die Leitfähigkeiten des Jodids, sowie des durch Schütteln mit Chlorsilber daraus erhaltenen Chlorids, ergaben als Mittelwerte von drei gut übereinstimmenden Messungen bei 25°:

1. Trimethyloxyammoniumjodid:

v =	16	32	64	128	256	512	1024
μ =	97,9	103,3	110,3	118,0	127,3	136,8	145,8.

2. Trimethyloxyammoniumchlorid:

v =	16	32	64	128	256	512	1024
μ =	—	101,9	107,6	115,6	122,6	130,8	142,3.

[1]) Ber. 31. 2058.

Diese Werte bleiben tagelang constant; die Salze zersetzen sich also nicht wie das isomere Trimethylammoniumhypochlorit; sie zeigen deutlich, dass Trimethyloxyammoniumsalze sich im Wesentlichen wie Ammoniumsalze, speziell wie Hydroxylaminsalze verhalten und nicht wie Oxoniumsalze; denn sie sind in wässriger Lösung nur wenig hydrolysiert, während sie als Oxoniumsalze fast total in freie Salzsäure und Base gespalten sein müssten. Die Hydrolyse ist allerdings vorhanden und auch durch die saure Reaktion qualitativ schon nachzuweisen, sie hält sich aber, selbst bei grösserer Verdünnung in mässigen Grenzen und ist zufolge des Wertes $\Delta_{1024-32}$ von 40 Einheiten beim Chlorid nicht einmal so gross wie die Hydrolyse des Anilinchlorhydrat[1])($\Delta_{1024-32} = 44{,}4$).

IV. Halogenadditionsprodukte tertiärer Basen.

Einwirkung von Chlor auf Trimethylamin.

Die Einwirkung von Chlor auf Trimethylamin liefert in allen Fällen ein höchst veränderliches, nicht analysierbares Produkt, das nur wegen der Analogie mit dem Dibromid als Trimethylamindichlorid anzusprechen ist. Gut getrocknetes Chlor wurde in einen mit Chlorcalciumrohr versehenen, in Kältemischung eingebetteten Erlenmayerkolben eingeleitet bis alle Luft verdrängt ist; leitet man nun in diese Chloratmosphäre einen langsamen Strom von völlig trockenem Trimethylamin, so tritt sogleich starke Nebelbildung und nach einiger Zeit an der Gefässwand ein fester, gelblichweisser krystallinischer Körper auf.

[1]) Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 13. 322.

Beim Oeffnen entweichen Salzsäuredämpfe; beim Herausnehmen aus der Kältemischung zerfloss aber die feste Masse zu einem gelbbraunen Oel, das sich nicht reinigen liess.

Als bei einem zweiten Versuch Chlor in eine Lösung von Trimethylamin in Tetrachlorkohlenstoff unter sonst gleichen Umständen eingeleitet wurde, war das abgeschiedene Produkt von gleicher Beschaffenheit und ebenso ungeeignet zur Analyse. Diese Beobachtungen stehen in Uebereinstimmung mit den Versuchen von *Remsen* und *Norris*, die ebenfalls keine analysierbaren Chlorprodukte erhalten konnten.

Einwirkung von Brom auf Trimethylamin.

Diese Reaktion führt zu **Trimethylamindibromid** $N(CH_3)_3Br_2$ in Bestätigung der Versuche von *Remsen*[1]) und im Gegensatz zu den späteren Angaben von *Norris*[2]), wonach das Produkt die Formel $N(CH_3)_3$ HBr.Br besitzen soll. Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Trimethylamin bei 0^0 Bromwasser, so fällt bei einer gewissen Concentration des Broms ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der in dem Bromwasser ziemlich haltbar ist. In einigen Fällen zeigten sich an der Oberfläche der Lösung, welche noch überschüssiges Brom enthielt, Spuren eines weissen Körpers, der aber nach kurzer Zeit wieder verschwand und deshalb nicht isoliert werden konnte.

---

[1]) Am. chem. Journ. 18. 91.

[2]) Amer. chem. Journ. 20. 51.

Der gleiche gelbe Körper scheidet sich auch aus, wenn man Bromdämpfe mit Trimethylamingas unter Kühlung zusammenbringt.

Am leichtesten und reinsten erhält man das Produkt beim langsamen Zugeben von gekühltem, trockenem Brom zu einer Lösung von Trimethylamin in Aether oder in Schwefelkohlenstoff; so lange es an Brom mangelt, ist der Niederschlag hellgelb, bei weiterem Zufliessenlassen von Brom färbt er sich intensiver gelb; man kann auch nach *Remsen* und *Norris* umgekehrt scharf getrocknetes Trimethylamin in die gekühlte aetherische Bromlösung einleiten.

Bei der näheren Untersuchung und Reinigung erwiesen sich die unter diesen verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Produkte als identisch. Sie wurden zunächst auf Thon scharf abgepresst, über Kali im Exsiccator von anhaftendem Brom befreit und rasch getrocknet, sodann aus warmem Chloroform oder besser aus wasserfreiem Eisessig ein oder zweimal umkrystallisiert und so in gut ausgebildeten gelbroten Krystallplättchen erhalten.

Der Bromgehalt wurde, nach der Reduktion mit Zinkstaub oder Natriumamalgam in saurer Lösung, in üblicher Weise volumetrisch bestimmt; ferner wurde nach der Reduktion das zurück gebildete Trimethylamin mit Kalilauge abdestilliert und durch die Restmethode mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure und $\frac{n}{10}$ Kalilauge titriert.

Analysen:

Für $N(CH_3)_3Br_2$ berechnet: = 73,06 % Brom

1. Durch Titration nach *Volhard* gef. = 1. 72,3 % 2. 72,4 % Brom.

2. Durch Titration nach *Gay-Lussac* gef. 1. 72,96 % 2. 72,90 % Brom.

Für $N(CH_3)_3Br_2$ ber. = 26,94 % Trimethylamin
gef. = 1.) 27,18 % 2.) 27,14 % „

Zur Bestimmung der Oxydationskraft wurden die Krystalle in Eisessig gelöst, mit festem gepulvertem Jodkalium und dann erst unter ständigem Rühren allmählich mit wenig Wasser versetzt; diese Lösung wurde in verschlossener Flasche einige Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt und die Wassermenge von Zeit zu Zeit vermehrt; erst dann wurde in starker Verdünnung das ausgeschiedene Jod titriert:

Berechnet für $N(CH_3)_3Br_2$ = 73,06 % Brom
mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung gef. 1. 71,5 % 2. 72,1 % Brom.

Diese Zahlen stimmen zwar nicht ganz scharf, weil sich das Dibromid nur langsam und vielleicht etwas in anderer Richtung (Bildung von Bromwasserstoff) umsetzt; sie sind jedoch genügend, um die Formel $N(CH_3)_3Br_2$ gegen die von *Norris* $N(CH_3)_3HBr.Br$ sicher zu stellen.

Wenn man bei der Analyse anders verfährt, so setzt sich das Dibromid noch weniger glatt um; die Jodausscheidung dauert alsdann noch einige Zeit an und die Jodzahlen werden erheblich niedriger gefunden.

Trimethylamindibromid ist im Exsiccator ziemlich haltbar, riecht aber stets schwach nach Brom, und zersetzt sich dementsprechend allmählich auch im Exsiccator, rasch an feuchter Luft. Das Dibromid schmilzt bei 85—86° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit die sich gegen 170° unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt, ist unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol und Toluol, leichter in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Eisessig, namentlich in der Wärme; auch in

Alkohol löst sich das Dibromid, doch tritt dabei besonders beim Erwärmen Bromäthylgeruch auf, es wird also Bromwasserstoff abgespalten und der Alkohol esterificiert.

Die gelbe Farbe der Lösungen bleibt in der Kälte bestehen und wird beim Erwärmen nicht intensiver, die gelbe Farbe rührt also nicht von abgespaltenem Brom her, sondern ist dem Körper eigentümlich; mit conc. Schwefelsäure entwickelt sich wie beim Erhitzen für sich Bromwasserstoff.

Mit Wasser zersetzt sich das Dibromid zwar unter Abscheidung von Brom, das beim Kochen entweicht, aber doch nicht vollständig; denn die Lösung ist schwer völlig zu entfärben und hinterlässt beim Abdunsten noch einen gelblichen Rückstand, der aus angesäuerter Jodkalilösung Jod frei macht, also ausser bromwasserstoffsaurem Trimethylamin noch unverändertes Dibromid enthält; erst nach öfterem Eindampfen mit Wasser wird der Rückstand farblos und gegen Jodkalium inaktiv und ist alsdann bromwasserstoffsaures Trimethylamin; bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt sich die gelbe wässrige Lösung erst nach einigen Tagen.

Hiernach ist die Angabe von *Norris*, dass sich das Dibromid durch Wasser sehr leicht zersetzt, nicht ganz zutreffend, zumal sich das Dibromid ja auch, wie oben angeführt, aus wässriger Lösung gewinnen lässt. —

Dass das Dibromid ein einheitlicher, monomolecularer Körper ist, wurde durch die Gefrierpunktsmethode in Eisessiglösung festgestellt:

			Gefrierpunkt-erniedr. Δ	Gef. Mol. Gew.	Ber. Gew.
1. 0,4272 g	Subst. in	27,98 g Eisessig	0,303	196	219
2. 0,8129 g	„	„ 27,98 g	„ 0,615	184	219
3. 1,0633 g	„	„ 27,98 g	„ 0,787	190	219.

Aus dem obigen Verhalten folgt zur Genüge, dass aus Trimethylamin und Brom das Dibromid $N(CH_3)_3Br_2$ entsteht, wie auch schon *Remsen* festgestellt hat, und nicht die Verbindung $N(CH_3)_3HBr.Br$, wie *Norris* meint; denn die Formel $N(CH_3)_3Br_2$ ist durch die Analyse mit der Jodkaliumreaktion sicher gestellt. Die leichte Entwicklung von Bromwasserstoff aus dem Dibromid durch conc. Schwefelsäure beweist nur, dass durch Zersetzung leicht Bromwasserstoff entsteht. Endlich sei bemerkt, dass *Norris* bei der Einwirkung von Brom auf Trimethylamin kein Produkt mit einer substituierten Methylgruppe auffinden konnte, obwohl ein solcher Körper nach *Norris* in gleicher Menge wie das Bromadditionsprodukt selbst entstehen müsste, da ja der für 1 Molecül $N(CH_3)_3HBr.Br$ nötige Wasserstoff nur von einem zweiten Mol. $N(CH_3)_3$ geliefert werden könnte, ferner krystallisiert *Norris* seine Substanz aus Alkohol um, obwohl diese davon angegriffen wird, sodass wahrscheinlich das Präparat von *Norris* ein Gemenge von bromwasserstoffsauren Trimethylamin und von dem Dibromid des Trimethylamins gewesen sein dürfte. Für das analoge Jodadditionsprodukt nimmt auch *Norris* die Formel $N(CH_3)_3I_2$ an.

Umsetzungen des Trimethylamindibromids.

Wird das Dibromid mit überschüssiger Natronlauge versetzt, so tritt unter sofortiger Entfärbung Geruch nach Trimethylamin und beim Erwärmen auch

der stechende Geruch eines Bromamins $(CH_3)_2NBr$, beim weiteren Erhitzen auch ein intensiver Isonitrilgeruch auf.

Die Versuche, von dem Dibromid zu einem Trimethylaminoxydsalz oder der freien Base $N(CH_3)_3O$ zu gelangen, waren gänzlich erfolglos; bei der Umsetzung mit einem oder mit 2 Molecülen Kaliumhydrat wird unter allen, auch den verschiedensten Reaktionsbedingungen und Temperaturen stets zunächst unterbromige Säure gebildet, welche dann aus dem Trimethylamin ein Bromamin bildet, im Sinne der Formeln:

$$[N(CH_3)_3Br]Br \rightarrow [N(CH_3)_3Br]OH$$

$$(CH_3)_3N + BrOH \rightarrow (CH_3)_2NBr + CH_3OH.$$

Wird nur 1 Mol. Kaliumhydroxyd angewendet, so bleibt ein Teil der Dibromids unangegriffen, auch wenn das Alkali in Alkohol gelöst war und zur Chloroformlösung des Dibromids in der Kälte zugegeben wurde; dabei tritt immer sofort Trimethylamingeruch auf, selbst wenn erst wenig Alkali zugefügt ist. Der hiebei entstandene Niederschlag besteht zufolge einer Brombestimmung stets aus reinem Bromkalium, seine wässrige Lösung scheidet aus angesäuertem Jodkalium kein Jod aus.

Wird die Chloroformlösung des Dibromids mit wässrigem verdünntem, überschüssigen Kaliumhydroxyd bis zur völligen Entfärbung im Scheidetrichter bei 0° geschüttelt, so ist weder in der wässrigen — noch in der Chloroformschicht ein Körper von den Reaktionen des Trimethylamins nachzuweisen; dafür enthält die Chloroformschicht eine geringe Menge einer oxydierenden, nicht fassbaren Substanz, die aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei macht.

Bei der Behandlung des Dibromids oder seiner Chloroformlösung mit frisch bereitetem, mit abs.

Alkohol gewaschenem Silberoxyd tritt ebenfalls sofort selbst bei 0° oder im Kältegemisch Trimethylamingeruch, neben Bromamingeruch auf; Trimethyloxyammoniumsalz oder die freie Base konnte nicht nachgewiesen werden; ebensowenig bei den Versuchen mit Quecksilberoxyd.

Lässt man zur Chloroformlösung des Dibromids eine ätherische Lösung von 2 Molecülen Natriumaethylat bei etwa — 15° langsam zutröpfeln, so scheidet sich wieder reines Natriumbromid aus; das Filtrat hinterliess beim Eindunsten im Vakuum eine minimale Menge eines zunächst gelblichen, nach dem Abpressen auf Thon heller werdenden Körpers, der bei ca. 96° unscharf schmolz; doch deutete ausser diesem Schmelzpunkt keine Reaktion auf Trimethylaminoxyd bez. dessen Hydrat; denn die salzsaure Lösung ergab mit Pikrinsäure keine Fällung und amoniakalische Silberlösung wurde nicht reduziert, dafür wurde aber aus Jodkalium noch eine geringe Menge Jod ausgeschieden. Das Produkt konnte wegen der äusserst minimalen Ausbeute nicht näher untersucht werden. Die vom abgeschiedenen Bromnatrium filtrierte Lösung, welche diesen Körper enthielt, ergab beim Eindampfen im Vakuum ein Destillat, das ziemliche Mengen Trimethylamin enthielt; also auch unter diesen Bedingungen setzt sich das Dibromid zum grössten Teil in dem Sinne um, dass das Brom als Bromnatrium abgespalten wird und Trimethylamin bez. Bromdimethylamin entstehen.

Beim Schütteln des festen Dibromids mit Quecksiber tritt intensiver Geruch nach Trimethylamin auf; in dem wässrigen Extrakt ist etwas bromwasserstoffsaures Trimethylamin enthalten.

Einwirkung von Brom auf tertiäre aromatische Basen.

Brom und Dimethylanilin.

Dibromid $C_6H_5N(CH_3)_2Br_2$.

Die Einwirkung von Chlor auf Dimethylanilin führte unter keinen Bedingungen zu einem isolierbaren Dichlorid; dagegen erhielt man aus Brom und Dimethylanilin das Dimethylanilindibromid

$$C_6H_5N(CH_3)_2Br_2,$$

obgleich nicht in ganz reinem Zustand.

Lässt man 1 Mol. Brom langsam zur gut gekühlten Lösung von 1 Mol. Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder in Eisessig zutropfen, so scheidet sich bei genügender Concentration nach einiger Zeit ein braunroter, zunächst schmieriger Niederschlag ab, der nach dem Abpressen auf Thon und Umkrystallisieren aus Chloroform oder besser aus warmem Eisessig gut ausgebildete rote Krystallnadeln liefert. Diese wurden sofort auf Thon abgepresst, rasch im Exsiccator getrocknet und auf ihren Bromgehalt analysiert. Nach der Reduktion in angesäuertem Wasser mit Natriumamalgam oder nach Zusatz von überschüssiger schwefliger Säure, bis zur völligen Lösung und Entfärbung erwiesen sie sich bei der Titration mit $\frac{n}{10}$ Silbernitrat und $\frac{n}{10}$ Rhodanammonlösung als ein freilich nicht völlig reines Dibromid, da das mit Silbernitrat direkt nachweisbare Brom bei den verschiedenen Proben um 1—2 % hinter dem berechneten zurückbleibt.

Für $C_6H_5N(CH_3)_2Br_2$ ber. = 50,04 % Brom

gef. = 54,8; 53,9; 55,2 % Brom.

Die aus Eisessig umkrystallisierten Nadeln schmelzen unscharf gegen 90°, sind löslich nur in Chloro-

form und in Eisessig, schwer in Benzol und Toluol, nicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Aether; von Alkohol wird das Dibromid nur unter allmählicher Zersetzung aufgenommen; auch durch Wasser wird es langsam zersetzt; conc. Schwefelsäure entwickelt Brom und Bromwasserstoff, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwickelt sich gleichfalls Bromwasserstoff.

Beim Aufbewahren im Exsiccator oder im verschlossenen Gefäss wird die Farbe der Nadeln lichter, beim Oeffnen zeigen sich starke Nebel von Bromwasserstoff. Dimethylanilindibromid besitzt überhaupt eine grosse Neigung, in Bromwasserstoff und p. Bromdimethylanilin überzugehen:

$$C_6H_5N(CH_3)_2Br_2 \rightarrow Br(C_6H_4)N(CH_3)_2.HBr.$$

Dass das addierte Brom äusserst leicht auf den Benzolkern substituierend wirkt, gibt sich schon bei der Herstellung des Körpers durch Entwicklung von Bromwasserstoff selbst bei -15^0 bis -20^0 zu erkennen. Diese Zersetzlichkeit macht es auch begreiflich, dass zufolge der stets etwas zu niedrig ausgefallenen Bestimmung des addierten, direkt nachweisbaren Broms auch die schönen Krystallnadeln aus Eisessig leicht geringe Mengen von p-Bromdimethylanilin enthalten; denn wurde nach der Fällung mit Silbernitrat und Filtration vom ausgeschiedenen Bromsilber eingedampft und der Rückstand mit Calciumoxyd geglüht, so liess sich in üblicher Weise noch eine geringe Menge Brom nachweisen, die natürlich nur aus dem durch Zersetzung gebildeten p-Bromdimethylanilin herstammen konnte.

Wegen dieses leichten Uebergangs von Dimethylanilindibromid in Bromdimethylanilin ergab auch die Methode, das Dibromid durch angesäuertes Jodkalium

zu zersetzen und das freigemachte Jod zu titrieren, schlechte Resultate; gefunden wurde so z. B.: 50,6: 52.4; 51,5 % Brom; (56,94 % Brom ber.); da sich das Dibromid nur sehr langsam mit Jodkalium umsetzt, so ist es begreiflich, dass bereits während der Reaktionsdauer etwas Brom in den Benzolkern wandert.

Die Litteraturangabe,[1]) wonach bei der Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur nur p-Bromdimethylanilin entstehen soll, ist nicht richtig, da beim Zugeben von Brom zur Eisessiglösung der Base auch ohne Kühlung ausser p-Bromdimethylanilin bez. dessen bromwasserstoffsaurem Salz stets auch das rotbraune Dibromid entsteht; dieses scheidet sich aus der durch den Bromzusatz stark erwärmten Flüssigkeit beim Abkühlen aus, während aus dem Filtrat durch Alkalien p-Bromdimethylanilin gewonnen werden kann; doch sind beide Produkte nur schwer völlig von einander zu trennen, da sie beide in Eisessig, Chloroform, Alkohol löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin unlöslich sind. Die Trennung gelingt am besten durch fraktionierte Fällung der Chlorformlösung mit Aether, wobei das Dibromid sich zuerst am Boden absetzt und erst später die weisslichen Nadeln des Salzes erscheinen, die nun mechanisch abgetrennt werden.

Alsdann kann das bromwasserstoffsaure p-Bromdimethylanilin durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether in rein weissen Nadeln vom Smp. 105° gewonnen werden, die schwer in Wasser löslich sind und durch

[1]) Weber, Ber. 8,715; 10, 763.

dasselbe sehr weitgehend hydrolytisch zersetzt werden, namentlich in der Hitze unter Abscheidung der Base.

Im Gegensatz zum Dibromid ist das Salz in Benzol fast unlöslich; die beiden Körper können aber doch nicht durch Benzol getrennt werden, da sich das Dibromid nur in der Wärme reichlicher in Benzol löst, alsdann aber rasch in das bromwasserstoffsaure p-Bromdimethylanilin übergeht.

Die Versuche zur Umwandlung des Dimethylanilindibromids $C_6H_5N(CH_3)_2Br_2$ in Dimethylanilinoxyd $C_6H_5N(CH_3)_2O$ z. B. durch Natronlauge nach der Umsetzung:

$$C_6H_5N(CH_3)_2Br_2 + 2NaOH = C_6H_5N(CH_3)_2O + 2\,NaBr + H_2O$$

waren ebenso erfolglos wie die analogen Versuche mit Trimethylamindibromid. Durch Alkalien wird Dimethylanilindibromid zum Teil zu Dimethylanilin regeneriert, zum Teil in schmierige Zersetzungsprodukte verwandelt; auch bei tiefer Temperatur, und bei Anwendung von berechneten Mengen und in verschiedenen Lösungsmitteln wurde dies Resultat nicht geändert.

Auch durch Quecksilberoxyd, Quecksilberacetat etc. wurden keine fassbaren Produkte, vor allem niemals das durch seine charakteristischen Reaktionen leicht nachweisbare Dimethylanilinoxyd erhalten.

Dimethylparatoluidin und Brom lieferte gar kein Dibromid, sondern nur farbige, schmierige Massen; die in Parastellung befindliche Methylgruppe wird also anscheinend noch leichter durch Brom angegriffen als das p-Wasserstoffatom des Dimethylanilins.

p-Bromdimethylanilin und Brom.

p-Bromdimethylanilindibromid

$BrC_6H_4N(CH_3)_2Br_2$

Dieses Dibromid ist, wie zu erwarten, der beständigste Repräsentant der Dibromide von tertiären Anilinbasen, da die gegen Brom empfindliche Parastelle bereits durch Brom besetzt ist.

Das aus dem bromwasserstoffsauren p-Bromdimethylanilin abgeschiedene Bromdimethylanilin vom Smp. 55° wird in Chloroform gelöst und in Kältemischung langsam mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom versetzt; das rotbraune Dibromid scheidet sich bald ab, ohne dass — wenn die Temperatur dauernd tief genug gehalten wird — Bromwasserstoffentwicklung zu bemerken ist. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird rasch auf Thon abgepresst, mit kaltem Aether gewaschen und im Exsiccator über Aetzkali etwa ½ Stunde getrocknet, wobei der Exsiccator vorsichtshalber während des Absaugens in Kältemischung steht.

Das additiv angelagerte Brom wurde in der oben angegebenen Weise bestimmt:

Analysen:

Für $C_6H_4Br.N(CH_3)_2Br_2$ ber. = 44,4 % add. Brom

1. Nach der Reduktion mit schwefliger Säure titriert nach *Volhard* gef. = 43,7; 43,0 % Brom.
2. Nach der Reduktion mit schwefliger Säure titriert nach *Gay-Lussac* gef. = 45,8; 45,4 % Brom.

Entsprechend der grösseren Beständigkeit dieses Dibromids ergab auch die Bestimmung der Oxydationskraft durch Titration des aus Jodkalium freigemachten Jods ein gutes Resultat; gefunden wurde 43,68 und

44,50 % Brom statt der berechneten 44,4 %. Bei dieser Bestimmung wurde das Dibromid in Eisessig gelöst, gepulvertes Jodkalium und dann unter Umschütteln langsam etwas Wasser zugegeben; nun wird in der Schüttelmaschine bis zur völligen Zersetzung und Lösung unter weiterem allmählichen Wasserzusatz geschüttelt und dann erst das Jod titriert; denn es hatte sich gezeigt, dass das gesammte Jod nicht momentan in Freiheit gesetzt wird, da sich das Dibromid in der sauren Flüssigkeit nur langsam umsetzt.

p-Bromdimethylanilindibromid zeigt seine relative Stabilität dadurch, dass es sich beim Erhitzen seiner Chloroformlösung nicht unter Entfärbung zersetzt wie das vorher beschriebene Dibromid, sondern sich sogar auf diese Weise sehr gut umkrystallisieren lässt; das so gereinigte Produkt schmilzt gegen 99° unscharf, löst sich auch in Tetrachlorkohlenstoff und in Eisessig und krystallisiert daraus in rotgelben Nadeln; bei längerem Stehen der Benzol- und der Chloroformlösungen scheiden sich zuweilen auch schwarzbraune Nadeln aus, wurden dieselben mit den gelben zusammen wieder gelöst und abermals der Krystallisation überlassen, so schieden sich nur die einheitlich gelben Nadeln wieder aus.

Die Natur dieser braunen Krystalle wurde nicht ermittelt; doch ist die naheliegende Annahme, dass sie etwa ein Tetrabromid seien, deshalb nicht wahrscheinlich, weil das gelbrote Dibromid durch überschüssiges Brom nicht in die braunen Krystalle übergeht.

Bei längerem Stehen erleidet allerdings auch dieses Dibromid eine Veränderung; ein längere Zeit verschlossen aufbewahrtes Produkt färbte sich z. B. beim Übergiessen mit Ammoniak intensiv blau, was der frische Körper nicht thut.

Das Dibromid wird von wässrigem Ammoniak nur langsam wieder in Bromdimethylanilin verwandelt, sehr rasch aber durch trockenes Ammoniak; denn aus der Chloroformlösung wurde beim Einleiten von Ammoniak Ammonbromid abgeschieden, (für NH_4Br ber. 81,64 % Brom, gef. 81,60 und 81,55 % Brom) während im Filtrat Bromdimethylanilin vom Smp. 55° nachzuweisen war.

Die Versuche zur Überführung dieses Dibromides in Bromdimethylanilinoxyd waren wie bei den anderen Dibromiden ebenfalls erfolglos. Durch Alkalien, Silberoxyd, Quecksilberoxyd etc. entstanden nur dunkelgefärbte Zersetzungsprodukte. Durch kaltes Wasser wird es nur langsam zersetzt, rascher beim Kochen; bei der Umsetzung mit wässrigem Ammoniak wird auch etwas Wasserstoffsuperoxyd gebildet, das durch die Überchromsäurereaktion nachgewiesen wurde.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Graf, evangel. luther. Confession, geboren am 19. November 1877 zu Würzburg, als Sohn des Reisenden Nicolaus Graf und seiner Ehefrau Carolina, geb. Neeser, besuchte zunächst die Volksschule, sodann das humanistische Gymnasium zu Würzburg, welches ich im Juli 1897 absolvierte.

Darauf bezog ich im Wintersemester 1897/98 die Universität zu Würzburg, um mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen, legte im Sommersemester 1900 das chem. Verbandsexamen ab und arbeitete vom Ende des Wintersemesters 1900/01 bis Ostern 1903 unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch. Seit dem Wintersemester 1901/02 bin ich als Assistent für analytische Chemie thätig; im Oktober 1902 bestand ich zu München das Lehramtsexamen für Chemie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bez. Praktika der Herren Professoren und Docenten: Hantzsch, Röntgen, Wien, Beckenkamp, Kraus, Boveri, Prym, Wislicenus, Tafel, Külpe, Stölzle, Selling, Sittl, Medicus, Henner, Ehrenburg, Ehrhard, Rost, Hauptfleisch, Reitzenstein, Ley, Speemann.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.